

51

Int. Cl. 2:

C 07 D 487/04

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

D 06 L 3/12

C 11 D 7/54

DEUTSCHES PATENTAMT



D2

DE 27 49 902 A 1

11

Offenlegungsschrift 27 49 902

21

Aktenzeichen:

P 27 49 902.1

22

Anmeldetag:

8. 11. 77

43

Offenlegungstag:

18. 5. 78

30

Unionspriorität:

32 33 31

11. 11. 76 Luxemburg 76169

11. 7. 77 Schweiz 8523-77

54

Bezeichnung:

v-Triazolyl-[4,5-d]-pyrimidine

71

Anmelder:

CIBA-GEIGY AG, Basel (Schweiz)

74

Vertreter:

Redies, F., Dr.-Ing. Dr.jur.; Redies, B., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Türk, D., Dr.; Gille, Ch., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte, 4000 Düsseldorf

72

Erfinder:

Fletcher, Ian John, Dr., Magden (Schweiz)

DE 27 49 902 A 1

● 5. 78 809 820/824

21/100

BEST AVAILABLE COPY

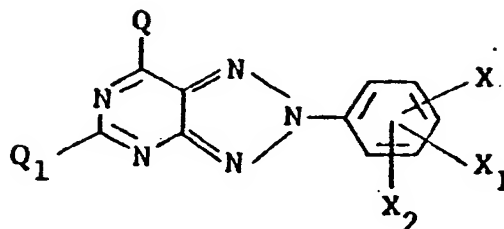
2749902

Patentansprüche

1

v-Triazolyl[4,5-d]-pyrimidine der Formel

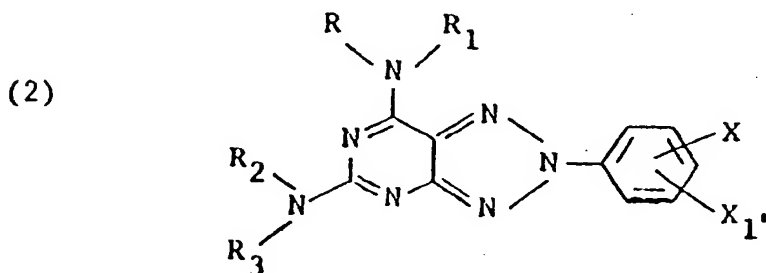
(1)



worin Q und Q₁ unabhängig voneinander einen sekundären oder tertiären Aminorest, X Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Allyloxy, Hydroxyalkoxy mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxyalkoxy mit insgesamt 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Benzyl-oxy, Phenäthyloxy, Halogen, Phenoxy, Phenoxyalkoxy mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil, Sulfo, Cyano, -COOY, worin Y für Wasserstoff, ein salzbildendes Kation oder Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen steht, -SO₂NY₁Y₂ oder -CONY₁Y₂, worin Y₁ und Y₂ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten oder zusammen mit X₁ auch den Methylen- oder Äthylendioxyrest oder den Methylenoxymethylenoxyrest, X₁ Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogen, Sulfo, Cyano, -COOY, worin Y für Wasserstoff, ein salzbildendes Kation oder Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen steht, -SO₂NY₁Y₂ oder -CONY₁Y₂, worin Y₁ und Y₂ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4

Kohlenstoffatomen bedeuten oder zusammen mit X auch den Methylen- oder Äthylendioxyrest oder den Methylenoxymethylenoxyrest und X_2 Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Halogen bedeuten.

2. v-Triazolyl[4,5-d]-pyrimidine gemäss Anspruch 1 der Formel



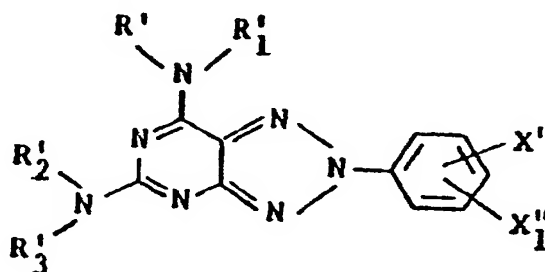
worin R und R_2 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, Dialkylaminoalkyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen je Alkylteil, oder zusammen mit R_1 bzw. R_3 die Ergänzung zu einem 5- oder 6-gliedrigen gesättigten gegebenenfalls noch weitere Heteroatome enthaltenden Heterocyclus, R_1 und R_3 unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder zusammen mit R bzw. R_2 die Ergänzung zu einem 5- oder 6-gliedrigen gesättigten gegebenenfalls noch weitere Heteroatome enthaltenden Heterocyclus, X Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Allyloxy, Hydroxyalkoxy mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxyalkoxy mit insgesamt 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Benzyloxy, Phenäthoxy, Halogen, Phenoxy, Phenoxy-

809820/0824

alkoxy mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil, Sulfo, Cyano, $-COOY$, worin Y für Wasserstoff, ein salzbildendes Kation oder Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen steht, $-SO_2NY_1Y_2$ oder $-CONY_1Y_2$, worin Y_1 und Y_2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten oder zusammen mit X_1' auch den Methylen- oder Äthylendioxyrest oder den Methylenoxymethylenoxyrest und X_1' Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogen, Sulfo, Cyano, $-COOY$, worin Y für Wasserstoff, ein salzbildendes Kation oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht oder zusammen mit X auch den Methylen- oder Äthylendioxyrest oder den Methylenoxymethylenoxyrest bedeuten.

3. v-Triazolyl[4,5-d]pyrimidine gemäss Anspruch 2 der Formel

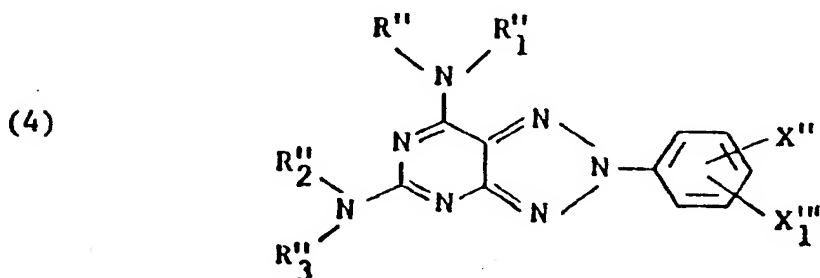
(3)



worin R' und R_2' unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen oder zusammen mit R_1' bzw. R_3' die Ergänzung zu einem 5- oder 6-gliedrigen, gesättigten gegebenenfalls ein weiteres Sauerstoff- oder Stickstoffatom enthaltenden Heterocyclus, R_1' und R_3' unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder zusammen mit R' bzw. R_2' die Ergänzung zu einem 5- oder 6-gliedrigen

gesättigten gegebenenfalls ein weiteres Sauerstoff- oder Stickstoffatom enthaltenden Heterocyclus, X' Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Allyloxy, Hydroxyalkoxy mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxyalkoxy mit insgesamt 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Benzyloxy, Phenäthoxy, Chlor, Phenoxy, Phenoxypropoxy, Sulfo, Cyano, -COOY, worin Y für Wasserstoff, ein salzbildendes Kation oder Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen steht, -SO₂NY₁Y₂ oder -CONY₁Y₂, worin Y₁ und Y₂ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten oder zusammen mit X₁" auch den Methylen- oder Äthylendioxyrest oder den Methylenoxymethylenoxyrest und X₁" Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Chlor oder zusammen mit X' auch den Methylen- oder Äthylendioxyrest oder den Methylenoxymethylenoxyrest bedeuten.

4. v-Triazolyl[4,5-d]pyrimidine gemäss Anspruch 3 der Formel

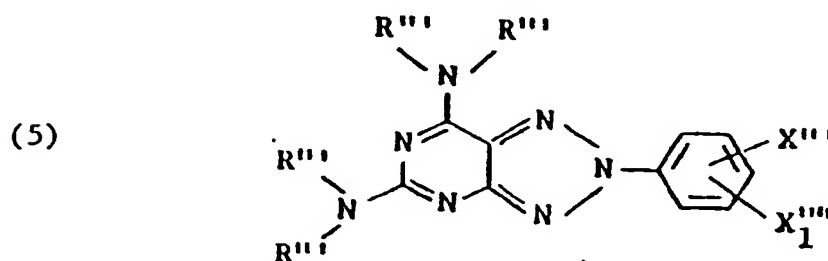


worin R'' und R''₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Hydroxyäthyl oder zusammen mit R''₁ bzw. R''₃ Pyrrolidino, Piperidino, Morpholino, N'-Hydroxyäthylpiperazino oder durch Alkyl mit 1 bis 4 Kohlen-

809820/0824

stoffatomen quaterniertes N'-Hydroxyäthylpiperazino, R_1'' und R_3'' unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Hydroxyäthyl oder zusammen mit R'' bzw. R_2'' Pyrrolidino, Piperidino, Morpholino, N'-Hydroxyäthylpiperazino oder durch Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen quaterniertes N'-Hydroxyäthylpiperazino und X'' Wasserstoff, Methyl, Chlor, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Allyloxy, Hydroxyalkoxy mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxyalkoxy mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Benzyloxy, Phenoxy, Phenoxypropoxy, Sulfo, Cyano, $-COOY$, worin Y für Wasserstoff, ein salzbildendes Kation oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, $-SO_2NY_1Y_2$ oder $-CONY_1Y_2$, worin Y_1 und Y_2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten oder X'' und X_1''' zusammen 3,4-Methylen- oder 3,4-Aethylendioxy oder 3,4-Methylenoxymethylenoxy und X_1''' Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Chlor bedeuten.

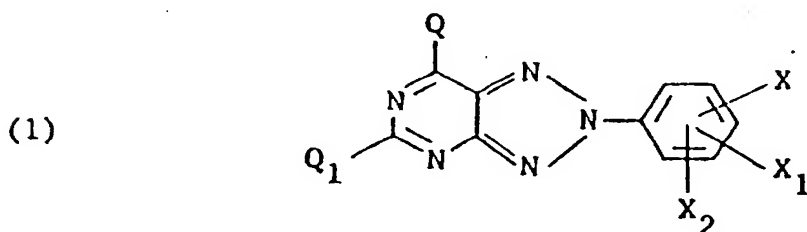
5. v-Triazolyl[4,5-d]pyrimidine gemäss Anspruch 4 der Formel



worin R''' Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder zusammen mit dem Stickstoffatom Piperidino oder Morpholino, X''' Wasserstoff, Methyl, Allyloxy, Hydroxyäthoxy, Alkoxyalkoxy mit insgesamt 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Benzyloxy, Alkoxy mit 1 bis

4 Kohlenstoffatomen, Phenoxy, Phenoxypropoxy, Sulfo oder zusammen mit X_1''' 3,4-Methylen- oder 3,4-Aethylendioxy oder 3,4-Methylenoxymethylenoxy und X_1''' Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Methoxy oder zusammen mit X''' 3,4-Methylen oder 3,4-Aethylendioxy oder 3,4-Methylenoxymethylenoxy bedeuten.

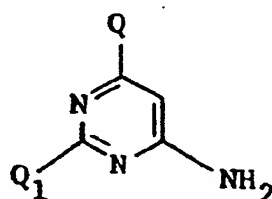
6. Verfahren zur Herstellung von v-Triazolyl[4,5-d]-pyrimidinen der Formel



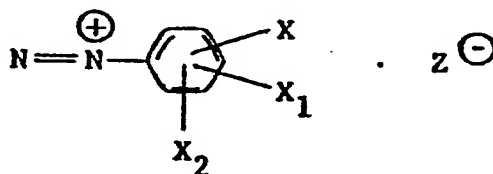
worin Q und Q_1 unabhängig voneinander einen sekundären oder tertiären Aminorest, X Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Allyloxy, Hydroxyalkoxy mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxyalkoxy mit insgesamt 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Benzyl-oxy, Phenäthyl-oxy, Halogen, Phenoxy, Phenoxyalkoxy mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil, Sulfo, Cyano, $-COOY$, worin Y für Wasserstoff, ein salzbildendes Kation oder Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen steht, $-SO_2NY_1Y_2$ oder $-CONY_1Y_2$, worin Y_1 und Y_2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten oder zusammen mit X_1 auch den Methylen- oder Aethylendioxyrest oder den Methylenoxymethylenoxyrest, X_1 Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogen, Sulfo, Cyano, $-COOY$, worin Y für Wasserstoff, ein

Ä 09820/0824

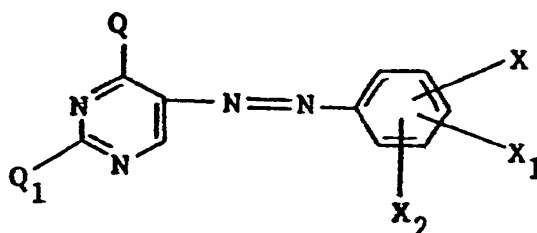
salzbildendes Kation oder Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen steht, $-SO_2NY_1Y_2$ oder $-CONY_1Y_2$, worin Y_1 und Y_2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten oder zusammen mit X auch den Methylen- oder Äthylendioxyrest oder den Methylenoxymethylenoxyrest und X_2 Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Halogen bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Amin der Formel



worin Q bis Q_1 die vorstehend angegebene Bedeutung haben, mit einem Diazoniumsalz der Formel



worin Z ein Anion bedeutet und X bis X_2 die vorstehend angegebene Bedeutung haben, kuppelt und die erhaltene o-Aminoazoverbindung der Formel



worin Q, Q_1 und X bis X_2 die vorstehend angegebene Bedeutung haben, einem oxydativen Ringschluss unterwirft.

7. Verfahren zum optischen Aufhellen von organischen Materialien, dadurch gekennzeichnet, dass man den optisch aufzuhellenden Materialien v-Triazolyl[4,5-d]-pyrimidine der im Anspruch 1 definierten Formel einverleibt oder auf besagte Materialien aufbringt.
8. Verfahren gemäss Anspruch 7 zum optischen Aufhellen von Polyamiden, Celluloseacetaten, Celluloseetriacetat und Polyvinylchlorid als organische Materialien.
9. Verfahren gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man 0,001 bis 2% des Aufhellers, bezogen auf das Gewicht des aufzuhellenden Materials, verwendet.
10. Verwendung von v-Triazolyl[4,5-d]-pyrimidinen der im Anspruch 1 definierten Formel als optische Aufhellmittel für organische Materialien.
11. Organisches Material enthaltend 0,001 bis 2% eines v-Triazolyl[4,5-d]-pyrimidins der im Anspruch 1 definierten Formel.

809820/0824

Case 1-10790/1+2

DEUTSCHLAND

v-Triazolyl-[4,5-d]-pyrimidine

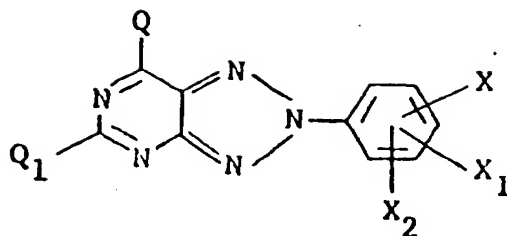
Die vorliegende Erfindung betrifft neue v-Triazolyl-[4,5-d]-pyrimidine, deren Herstellung sowie deren Verwendung zum optischen Aufhellen von organischen Materialien.

Die neuen v-Triazolyl[4,5-d]-pyrimidine entsprechen der Formel

ORIGINAL INSPECTED

809820/0824

(1)



worin Q und Q₁ unabhängig voneinander einen sekundären oder tertiären Aminorest, X Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Allyloxy, Hydroxyalkoxy mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxyalkoxy mit insgesamt 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Benzyl-oxy, Phenäthyl-oxy, Halogen, Phenoxy, Phenoxyalkoxy mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil, Sulfo, Cyano, -COOY, worin Y für Wasserstoff, ein salzbildendes Kation oder Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen steht, -SO₂NY₁Y₂ oder -CONY₁Y₂, worin Y₁ und Y₂ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten oder zusammen mit X₁ auch den Methylen- oder Äthylendioxyrest oder den Methylenoxymethylenoxyrest, X₁ Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogen, Sulfo, Cyano, -COOY, worin Y für Wasserstoff, ein salzbildendes Kation oder Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen steht, -SO₂NY₁Y₂ oder -CONY₁Y₂, worin Y₁ und Y₂ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten oder zusammen mit X auch den Methylen- oder Äthylendioxyrest oder den Methylenoxymethylenoxyrest und X₂ Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Halogen bedeuten.

Unter sekundären und tertiären Aminoresten Q und Q₁ sind Reste zu verstehen, welche den Formeln -NR^OR₁^O bzw. -NR₂^OR₃^O entsprechen, worin R^O und R₁^O bzw. R₂^O und R₃^O unab-

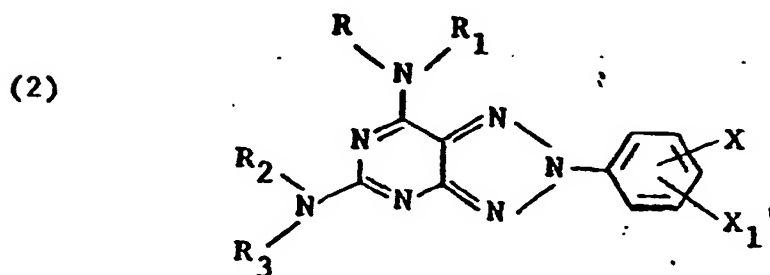
809820/0824

hängig voneinander unsubstituiertes Alkyl mit 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkyl mit 2 bis 12, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, durch Alkoxy mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder Dialkylamino mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen je Alkylteil substituiertes Alkyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen oder zusammen mit dem Stickstoffatom einen 5- oder 6-gliedrigen, gesättigten, gegebenenfalls andere Heteroatome enthaltenden Heterocyclus und R^O und R_2^O auch Wasserstoff bedeuten.

Als Heterocyclen kommen z.B. Pyrrolidin, Piperidin, Piperazin und Morpholin in Betracht, die unsubstituiert oder durch Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Halogen substituiert sein können. Piperazinringe können in 4-Stellung durch Alkyl oder Hydroxyalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert oder auch quaterniert sein.

Unter Sulfo ist jeweils der Rest $-SO_3M$ zu verstehen, wobei M für Wasserstoff oder ein salzbildendes Kation steht. Als Kationen kommen im allgemeinen jene von Erdalkalimetalle, z.B. des Calciums, Bariums, Magnesiums sowie besonders von Alkalimetallen, z.B. des Natriums oder Kaliums in Betracht.

Von Bedeutung im Rahmen der Verbindungen der Formel (1) sind solche der Formeln

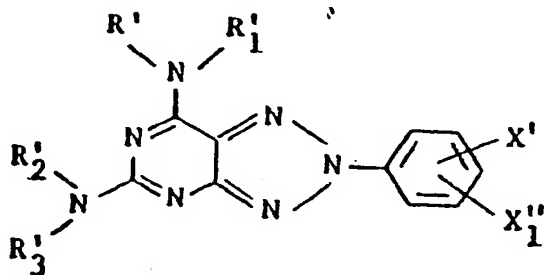


worin R und R_2 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl

809820/0824

mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, Dialkylaminoalkyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen je Alkylteil, oder zusammen mit R_1 bzw. R_3 die Ergänzung zu einem 5- oder 6-gliedrigen gesättigten gegebenenfalls noch weitere Heteroatome enthaltenden Heterocyclus, R_1 und R_3 unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder zusammen mit R bzw. R_2 die Ergänzung zu einem 5- oder 6-gliedrigen gesättigten gegebenenfalls noch weitere Heteroatome enthaltenden Heterocyclus, X Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Allyloxy, Hydroxyalkoxy mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxyalkoxy mit insgesamt 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Benzyloxy, Phenäthoxy, Halogen, Phenoxy, Phenoxyalkoxy mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil, Sulfo, Cyano, $-COOY$, worin Y für Wasserstoff, ein salzbildendes Kation oder Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen steht, $-SO_2NY_1Y_2$ oder $-CONY_1Y_2$, worin Y_1 und Y_2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten oder zusammen mit X_1' auch den Methylen- oder Äthylendioxyrest oder den Methylenoxymethylenoxyrest und X_1' Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogen, Sulfo, Cyano, $-COOY$, worin Y für Wasserstoff, ein salzbildendes Kation oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht oder zusammen mit X auch den Methylen- oder Äthylendioxyrest oder den Methylenoxymethylenoxyrest bedeuten, sowie

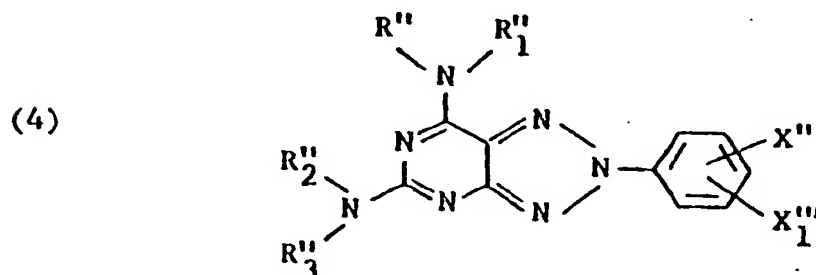
(3)



809820/0824

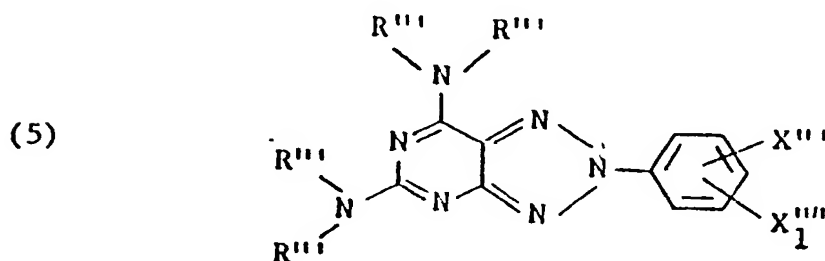
worin R' und R_2' unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen oder zusammen mit R_1' bzw. R_3' die Ergänzung zu einem 5- oder 6-gliedrigen, gesättigten gegebenenfalls ein weiteres Sauerstoff- oder Stickstoffatom enthaltenden Heterocyclus, R_1' und R_3' unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder zusammen mit R' bzw. R_2' die Ergänzung zu einem 5- oder 6-gliedrigen gesättigten gegebenenfalls ein weiteres Sauerstoff- oder Stickstoffatom enthaltenden Heterocyclus, X' Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Allyloxy, Hydroxyalkoxy mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxyalkoxy mit insgesamt 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Benzyloxy, Phenäthoxy, Chlor, Phenoxy, Phenoxypropoxy, Sulfo, Cyano, $-COOY$, worin Y für Wasserstoff, ein salzbildendes Kation oder Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen steht, $-SO_2NY_1Y_2$ oder $-CONY_1Y_2$, worin Y_1 und Y_2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten oder zusammen mit X_1'' auch den Methylen- oder Äthylendioxyrest oder den Methylenoxymethylenoxyrest und X_1'' Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Chlor oder zusammen mit X' auch den Methylen- oder Äthylendioxyrest oder den Methylenoxymethylenoxyrest bedeuten.

Von Interesse sind v-Triazolyl[4,5-d]-pyrimidine der Formel



worin R'' und R_2'' unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Hydroxyäthyl oder zusammen mit R_1'' bzw. R_3'' Pyrrolidino, Piperidino, Morpholino, N'-Hydroxyäthylpiperazino oder durch Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen quaterniertes N'-Hydroxyäthylpiperazino, R_1'' und R_3'' unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Hydroxyäthyl oder zusammen mit R'' bzw. R_2'' Pyrrolidino, Piperidino, Morpholino, N'-Hydroxyäthylpiperazino oder durch Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen quaterniertes N'-Hydroxyäthylpiperazino und X'' Wasserstoff, Methyl, Chlor, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Allyloxy, Hydroxyalkoxy mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxyalkoxy mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Benzyloxy, Phenoxy, Phenoxypropoxy, Sulfo, Cyano, $-COOY$, worin Y für Wasserstoff, ein salzbildendes Kation oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, $-SO_2NY_1Y_2$ oder $-CONY_1Y_2$, worin Y_1 und Y_2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten oder X'' und X_1''' zusammen 3,4-Methylen- oder 3,4-Aethylendioxy oder 3,4-Methylenoxymethylenoxy und X_1''' Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Chlor bedeuten.

Von besonderer Bedeutung sind v-Triazolyl[4,5-d]-pyrimidine der Formel

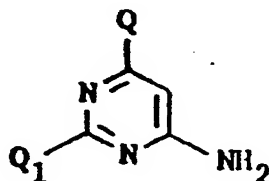


809820/0824

worin R''' Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder zusammen mit dem Stickstoffatom Piperidino oder Morpholino, X''' Wasserstoff, Methyl, Allyloxy, Hydroxyäthoxy, Alkoxyalkoxy mit insgesamt 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Benzyloxy, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Phenoxy, Phenoxypropoxy, Sulfo oder zusammen mit X₁''' 3,4-Methylen- oder 3,4-Aethylendioxy oder 3,4-Methylenoxymethylenoxy und X₁''' Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Methoxy oder zusammen mit X''' 3,4-Methylen oder 3,4-Aethylendioxy oder 3,4-Methylenoxymethylenoxy bedeuten.

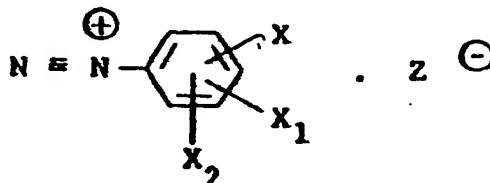
Die v-Triazolyl[4,5-d]pyrimidine der Formel (1) können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden. Sie können z.B. erhalten werden, indem man ein Amin der Formel

(6)



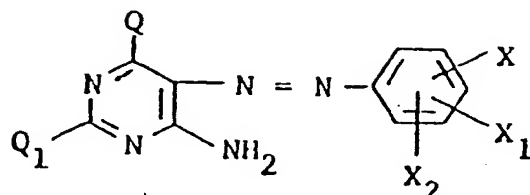
worin Q und Q₁ die oben angegebene Bedeutung haben, mit einem Diazoniumsalz der Formel

(7)



worin Z ein Anion bedeutet und X, X₁ und X₂ die oben angegebene Bedeutung haben, kuppelt und die erhaltene o-Aminoazoverbindung der Formel

(8)



worin Q, Q₁ und X bis X₂ die vorstehend angegebene Bedeutung haben, einem an sich bekannten oxydativen Ringschluss unterwirft (vgl. z.B. US-Patentschrift 2,543,333).

Als Anione Z kommen z.B. Halogen-, wie Chlorid- oder Bromid-, Sulfat- oder Borfluoration in Betracht.

Die zur Herstellung der Diazoniumsalze der Formel (7) benötigten Aminen, worin X einen über ein Sauerstoffatom an den Benzolring gebundenen Rest bedeutet, sind z.T. bekannt und z.T. neu. Die neuen können nach bekannten Methoden hergestellt werden, z.B. durch Umsetzung von p-Nitrochlorbenzol mit einem Alkohol und anschließende Reduktion der Nitrogruppe zur Aminogruppe. Geeignete derartige Amine sind z.B. 1-Methoxy-2-(4-aminophenoxy)-, 1-Isopropoxy-2-(4-aminophenoxy)-, 1n-Butoxy-2-(4-aminophenoxy)-Äthan, 1-Methoxy-2-(4-aminophenoxy)-isopropan, 1-Hydroxy-2-(4-aminophenoxy)-Äthan oder 2-Methoxy-4-(4-aminophenoxy)-sec. butan.

809820/0824

Als Oxydationsmittel kommen die verschiedensten in Betracht, so z.B. Chromsäure, Alkalibichromate, Wasserstoffperoxid, Bleitetraacetat, Kaliumferricyanid, Ferrichlorid und Kupfer-(II)-sulfat. In sauren Lösungsmitteln, z.B. wässriger Essigsäure werden vorzugsweise Alkalibichromate, Wasserstoffperoxid oder Bleitetraacetat und in basischen Lösungsmitteln, z.B. Pyridin-Wassergemisch, vorzugsweise Kaliumferricyanid verwendet. Der oxydative Ringschluss wird vorzugsweise mit Kupfer-(II)-sulfat in einem Pyridin-Wassergemisch bewirkt. Die Oxydation mit Kupfer-(II)-salzen, wie Kupfer-(II)-sulfat oder -chlorid lässt sich mit Vorteil auch in Methanol oder Methanol-Wassergemischen in Gegenwart von Ammonium- oder Aminsäuren, wie Mono- oder Dialkanolaminen durchführen. Die Kupplung einer Verbindung der Formel (5) mit einer der Formel (6) wird bei einer Temperatur von -10 bis 20°C, vorzugsweise von 0 bis 10°C vorgenommen. Der oxydative Ringschluss wird bei einer Temperatur von 70 bis 100°C, vorzugsweise 90 bis 100°C bewirkt.

Die vorstehend definierten neuen Verbindungen zeigen in gelöstem oder feinverteiltem Zustande eine mehr oder weniger ausgeprägte Fluoreszenz. Sie können zum optischen Aufhellen der verschiedensten synthetischen, halbsynthetischen oder natürlichen organischen Materialien oder Substanzen, welche solche organischen Materialien enthalten, verwendet werden.

Hierfür seien beispielsweise, ohne dass durch die nachfolgende Uebersicht irgendeine Beschränkung hierauf ausgedrückt werden soll, die folgenden Gruppen von organischen Materialien, soweit eine optische Aufhellung derselben in Betracht kommt, genannt:

I. Synthetische organische hochmolekulare Materialien:

- a) Polymerisationsprodukte auf Basis mindestens eine polymerisierbare Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung enthaltender organischer Verbindungen, d.h. deren Homo- oder Copolymerisate sowie deren Nachbehandlungsprodukte wie beispielsweise Vernetzungs-, Pfropfungs- oder Abbauprodukte, Polymerisat-Verschnitte oder durch Modifizierung reaktionsfähiger Gruppen erhaltene Produkte, beispielsweise Polymerisate auf Basis von α, β -ungesättigten Carbonsäuren oder Derivaten solcher Carbonsäuren, insbesondere von Acrylverbindungen (wie z.B. Acrylestern, Acrylsäure, Acrylnitril, Acrylamiden und deren Derivaten oder deren Methacryl-Analoga), von Olefin-Kohlenwasserstoffen (wie z.B. Äthylen, Propylen, Styrole oder Diene, ferner sogenannte ABS-Polymerisate), Polymerisate auf Basis von Vinyl- und Vinyliden-Verbindungen (wie z.B. Vinylchlorid, Vinylalkohol, Vinylidenchlorid),
- b) Polymerisationsprodukte die durch Ringöffnung erhältlich sind, z.B. Polyamide vom Polycaprolactam-Typ, ferner Polymere, die sowohl über Polyaddition als auch Polykondensation erhältlich sind, wie Polyäther oder Polyacetale,
- c) Polykondensationsprodukte oder Vorkondensate auf Basis bi- oder polyfunktioneller Verbindungen mit kondensationsfähigen Gruppen, deren Homo- und Mischkondensationsprodukte sowie Produkte der Nachbehandlung, wie beispielsweise Polyester, insbesondere gesättigte (z.B. Äthylen-glykoltterephthalsäure-Polyester) oder ungesättigte (z.B. Maleinsäure-Dialkohol-Polykondensate sowie deren Vernetzungsprodukte mit anpolymerisierbaren Vinylmonomeren), unverzweigte sowie verzweigte (auch auf Basis höherwertiger Alko-

809820/0824

hole, wie z.B. Alkydharze) Polyester, Polyamide (z.B. Hexamethyldiamin-adipat), Maleinatharze, Melaminharze, deren Vorkondensate und Analoga, Polycarbonate, Silikone,

d) Polyadditionsprodukte wie Polyurethane (vernetzt und unvernetzt), Epoxidharze.

II. Halbsynthetische organische Materialien, z.B. Celluloseester verschiedener Veresterungsgrade (sogenannte 2 1/2-Acetat, Triacetat) oder Celluloseäther, regenerierte Cellulose (Viskose, Kupferammoniak-Cellulose) oder deren Nachbehandlungsprodukte, Casein-Kunststoffe.

III. Natürliche organische Materialien animalischen oder vegetabilischen Ursprungs, beispielsweise auf Basis von Cellulose oder Proteinen wie Baumwolle, Wolle, Leinen, Seide, natürliche Lackharze, Stärke, Casein.

Die optisch aufzuhellenden organischen Materialien können den verschiedenartigsten Verarbeitungszuständen (Rohstoffe, Halbfabrikate oder Fertigfabrikate) angehören. Sie können andererseits in Form der verschiedenartigsten geformten Gebilde vorliegen, d.h. beispielsweise als vorwiegend dreidimensional ausgedehnte Körper wie Platten, Profile, Spritzgussformlinge, verschiedenartige Werkstücke, Schnitzel, Granulate oder Schaumstoffe, ferner als vorwiegend zweidimensional ausgebildete Körper wie Filme, Folien, Lacke, Ueberzüge, Imprägnierungen und Beschichtungen oder als vorwiegend eindimensional ausgebildete Körper wie Fäden, Fasern, Flocken, Drähte. Die besagten Materialien können andererseits auch in ungeformten Zuständen in den verschiedenartigsten

homogenen oder inhomogenen Verteilungsformen, wie z.B. als Pulver, Lösungen, Emulsionen, Dispersionen, Latices, Pasten oder Wachse vorliegen.

Fasermaterialien können beispielsweise als endlose Fäden (verstreckt oder unverstreckt), Stapelfasern, Flocken, Strangware, textile-Fäden, Garne, Zwirne, Faservliese, Filze, Watten, Beflockungs-Gebilde oder als textile Gewebe oder textile Verbundstoffe, Gewirke sowie als Papiere, Pappen oder Papiermassen vorliegen.

Den erfindungsgemäss anzuwendenden Verbindungen kommt u.a. Bedeutung für die Behandlung von textilen organischen Materialien, insbesondere textilen Geweben, zu. Sofern Fasern, welche als Stapelfasern oder Endlosfäden, in Form von Strangen, Geweben, Gewirken, Vliesen, beflockten Substraten oder Verbundstoffen vorliegen können, erfindungsgemäss optisch aufzuhellen sind, geschieht dies mit Vorteil in wässrigem Medium, worin die betreffenden Verbindungen in feinverteilter Form (Suspensionen, sogenannten Mikrodispersionen, gegebenenfalls Lösungen) vorliegen. Gegebenenfalls können bei der Behandlung Dispergier-, Stabilisier-, Netz- und weitere Hilfsmittel zugesetzt werden.

In Abhängigkeit vom verwendeten Aufheller-Verbindungstyp kann es sich als vorteilhaft erweisen, in neutralem oder alkalischem oder saurem Bade zu arbeiten. Die Behandlung wird üblicherweise bei Temperaturen von etwa 20 bis 140°C, beispielsweise bei Siedetemperatur des Bades oder in deren Nähe (etwa 90°C), durchgeführt. Für die erfindungsgemässe Veredlung textiler Substrate kommen auch Lösungen oder Emulsionen in organischen Lösungsmitteln in Betracht, wie dies in der Färbereipraxis in der sogenannten

809820/0824

Lösungsmittelfärberei (Foulard-Thermofixierapplikation, Auszieh färbeverfahren in Färbemaschinen) praktiziert wird.

Die neuen optischen Aufhellmittel gemäss vorliegender Erfindung können ferner den Materialien vor oder während deren Vorformung zugesetzt bzw. einge- verleibt werden. So kann man sie beispielsweise bei der Herstellung von Filmen, Folien (z.B. Einwalzen in Polyvinylchlorid in der Hitze) oder Formkörpern der Pressmasse oder Spritzgussmasse beifügen.

Sofern die Formgebung voll- oder halbsynthetischer organischer Materialien durch Spinnverfahren bzw. über Spinnmassen erfolgt, können die optischen Aufheller nach folgenden Verfahren appliziert werden:

- Zugabe zu den Ausgangssubstanzen (z.B. Monomeren) oder Zwischenprodukten (z.B. Vorkondensaten, Praepolymeren), d.h. vor oder während der Polymerisation, Polykondensation oder Polyaddition,
- Aufpudern auf Polymerisatschnitzel oder Granulate für Spinnmassen,
- Badfärbung von Polymerisatschnitzeln oder Granulaten für Spinnmassen,
- Dosierte Zugabe zu Spinnmelzen oder Spinnlösungen,
- Applikation auf Spinnkabel vor dem Verstrecken.

Die neuen optischen Aufhellmittel gemäss vorliegender Erfindung können beispielsweise auch in folgenden Anwendungsformen eingesetzt werden:

- a) Mischungen mit Farbstoffen (Nuancierung) oder Pigmenten (Farb- oder insbesondere z.B. Weisspigmenten) oder als Zusatz zu Färbebädern, Druck-, Aetz- oder Reserve-

pasten. Ferner auch zur Nachbehandlung von Färbungen, Drucken oder Aetzdrucken,

b) in Mischungen mit sogenannten "Carriern", Netzmitteln, Weichmachern, Quellmitteln, Antioxydantien, Lichtschutzmitteln, Hitzestabilisatoren, chemischen Bleichmitteln (Chlorit-Bleiche, Bleichbäder-Zusätze),

c) in Mischungen mit Vernetzern, Appreturmitteln (z.B. Stärke oder synthetischen Appreturen) sowie in Kombination mit den verschiedensten Textilveredlungsverfahren, insbesondere Kunstharzausrüstungen (z.B. Knitterfest-Ausrüstungen wie "wash-and-wear", "permanent-press", "no-iron"), ferner Flammfest-, Weichgriff-, Schmutzablässe ("anti-soiling")- oder Antistatisch-Ausrüstungen oder antimikrobiellen Ausrüstungen,

d) Einarbeiten der optischen Aufhellmittel in polymere Trägermaterialien (Polymerisations-, Polykondensations- oder Polyadditionsprodukte) in gelüster oder dispergierter Form für Anwendung z.B. in Beschichtungs-, Imprägnier- oder Bindemitteln (Lösungen, Dispersionen, Emulsionen) für Textilien, Vliese, Papier, Leder,

e) als Zusätze zu sogenannten "master batches",

f) als Zusätze zu den verschiedensten industriellen Produkten, um dieselben marktfähiger zu machen (z.B. Aspektverbesserung von Seifen, Waschmitteln, Pigmenten,

g) in Kombination mit anderen, optisch aufhellend wirkenden Substanzen,

h) in Spinnbadpräparationen, d.h. als Zusätze zu Spinnbädern, wie sie zur Gleitfähigkeitsverbesserung für die Weiterverarbeitung von Synthese-Fasern verwendet werden, oder aus einem speziellen Bad vor der Verstreckung der Faser,

809820/0824

- i) als Scintillatoren, für verschiedene Zwecke photographischer Art; wie z.B. für elektrophotographische Reproduktion oder Supersensibilisierung,
- j) je nach Substitution als Laser-Farbstoffe.

Wird das Aufhellverfahren mit Textil-Behandlungs- oder Veredlungsmethoden kombiniert, so kann die kombinierte Behandlung in vielen Fällen vorteilhafterweise mit Hilfe entsprechender beständiger Präparate erfolgen, welche die optisch aufhellenden Verbindungen in solcher Konzentration enthalten, dass der gewünschte Aufhelleffekt erreicht wird.

In gewissen Fällen werden die Aufheller durch eine Nachbehandlung zur vollen Wirkung gebracht. Diese kann beispielsweise eine chemische (z.B. Säure-Behandlung), eine thermische (z.B. Hitze) oder eine kombinierte chemisch/thermische Behandlung darstellen. So verfährt man beispielsweise bei der optischen Aufhellung einer Reihe von Faser-substraten, z.B. von Polyesterfasern, mit den erfindungsgemässen Aufhellern zweckmässig in der Weise, dass man diese Fasern mit den wässrigen Dispersionen (gegebenenfalls auch Lösungen) der Aufhellmittel bei Temperaturen unter 75°C, z.B. bei Raumtemperatur, imprägniert und einer trockenen Wärmebehandlung bei Temperaturen über 100°C unterwirft, wobei es sich im allgemeinen empfiehlt, das Fasermaterial vorher noch bei mässig erhöhter Temperatur, z.B. bei mindestens 60°C bis etwa 130°C zu trocknen. Die Wärmebehandlung in trockenem Zustande erfolgt dann vorteilhaft bei Temperaturen zwischen 120 und 225°C, beispielsweise durch Erwärmen in einer Trockenkammer, durch Bügeln im angegebenen Temperaturintervall oder auch durch Behandeln mit trockenem, überhitztem Wasserdampf. Die Trocknung

und trockene Wärmebehandlung können auch unmittelbar nacheinander ausgeführt oder in einen einzigen Arbeitsgang zusammengelegt werden.

Die Menge der erfindungsgemäss zu verwendenden neuen optischen Aufheller, bezogen auf das optisch aufzuhellende Material, kann in weiten Grenzen schwanken. Schon mit sehr geringen Mengen, in gewissen Fällen z.B. solchen von 0,0001 Gewichtsprozent, kann ein deutlicher und haltbarer Effekt erzielt werden. Es können aber auch Mengen bis zu etwa 0,8 Gewichtsprozent und gegebenenfalls bis zu etwa 2 Gewichtsprozent zur Anwendung gelangen. Für die meisten praktischen Belange sind vorzugsweise Mengen zwischen 0,0005 und 0,5 Gewichtsprozent von Interesse.

Aus verschiedenen Gründen ist es oft zweckmässig, die Aufheller nicht als solche, d.h. rein einzusetzen, sondern vermischt mit den verschiedensten Hilfs- und Coupiermitteln, wie z.B. wasserfreiem Natriumsulfat, Natriumsulfat-decahydrat, Natriumchlorid, Natriumcarbonat, Alkalimetallphosphaten, wie Natrium- oder Kaliumorthophosphat, Natrium- oder Kaliumpyrophosphat und Natrium- oder Kaliumtripolyphosphate oder Alkalimetallsilicaten.

Die neuen optischen Aufhellmittel eignen sich auch besonders als Zusätze für Waschbäder oder zu Gewerbe- und Haushaltswaschmitteln, wobei sie in verschiedener Weise zugesetzt werden können. Zu Waschbädern werden sie zweckmässig in Form ihrer Lösungen in Wasser oder organischen Lösungsmitteln oder auch in feiner Verteilung als wässrige Dispersionen zugegeben. Zu Haushalt- oder gewerblichen Waschmitteln werden sie vorteilhaft in irgend einer Phase des Herstellungsprozesses der Waschmittel, z.B. der sog-

809820/0824

nannten "slurry" vor dem Zerstüben dem Waschpulver oder bei der Vorbereitung flüssiger Waschmittelkombinationen, zugesetzt. Die Zugabe kann sowohl in Form einer Lösung oder Dispersion in Wasser oder anderen Lösungsmitteln als auch ohne Hilfsmittel als trockenes Aufhellerpulver erfolgen. Man kann die Aufhellmittel beispielsweise mit den waschaktiven Substanzen vermischen, verkneten oder vermahlen und so dem fertigen Waschpulver zumischen. Sie können jedoch auch gelöst oder vordispersiert auf das fertige Waschmittel aufgesprüht werden.

Als Waschmittel kommen die bekannten Mischungen von Waschaktivsubstanzen wie beispielsweise Seife in Form von Schnitzeln und Pulver, Synthetika, lösliche Salze von Sulfonsäurehalbestern höherer Fettalkohole, höher und/oder mehrfach alkylsubstituierten Arylsulfonsäuren, Sulfocarbonsäureester mittlerer bis höherer Alkohole, Fettsäureacylaminoalkyl- oder -aminoarylglycerinsulfonate, Phosphorsäureester von Fettalkoholen usw. in Frage. Als Aufbaustoffe, sogenannte "Builders", kommen z.B. Alkalipoly- und -polymetaphosphate, Alkalipyrophosphate, Alkalisalze der Carboxymethylcellulose und andere "soilrepositionsinhibitoren", ferner Alkalisilikate, Alkalicarbonate, Alkaliborate, Alkaliperborate, Nitrilotriessigsäure, Aethylendiaminotetraessigsäure, Schaumstabilisatoren wie Alkanolamide höherer Fettsäuren, in Betracht. Ferner können in den Waschmitteln beispielsweise enthalten sein:

antistatische Mittel, rückfettende Hautschutzmittel wie Lanolin, Enzyme, Antimikrobika, Parfume und Farbstoffe.

Die neuen optischen Aufheller haben den besonderen Vorteil, dass sie auch bei Gegenwart von Aktivchlorespendern, wie z.B. Hypochlorit, wirksam sind und ohne wesentlich Ein-

busse der Effekt in Waschbädern mit nichtionogenen Waschmitteln, z.B. Alkylphenolpolyglykoläthern, verwendet werden können.

Die erfindungsgemässen Verbindungen werden in Mengen von 0,005 - 1% oder mehr, bezogen auf das Gewicht des flüssigen oder pulverförmigen, fertigen Waschmittels, zugesetzt. Waschflotten, die die angegebenen Mengen der beanspruchten optischen Aufheller enthalten, verleihen beim Waschen von Textilien aus Cellulosefasern, Polyamidfasern, hochveredelten Cellulosefasern, Polyesterfasern, Wolle etc. einen brillanten Aspekt am Tageslicht.

Die Waschbehandlung wird beispielsweise wie folgt durchgeführt:

Die angegebenen Textilien werden während 1 bis 30 Minuten bei 20 bis 100°C in einem Waschbad behandelt, das 1 bis 10 g/kg eines aufgebauten, zusammengesetzten Waschmittels und 0,05 bis 1%, bezogen auf das Waschmittengewicht, der beanspruchten Aufhellmittel enthält. Das Flottenverhältnis kann 1:3 bis 1:50 betragen. Nach dem Waschen wird wie üblich gespült und getrocknet. Das Waschbad kann als Bleichzusatz 0,2 g/l Aktivchlor (z.B. als Hypochlorit) oder 0,1 bis 2 g/l Natriumperborat enthalten.

In den Beispielen sind Prozente immer Gewichtsprozent. Schmelz- und Siedepunkte sind, sofern nicht anders vermerkt, unkorrigiert.

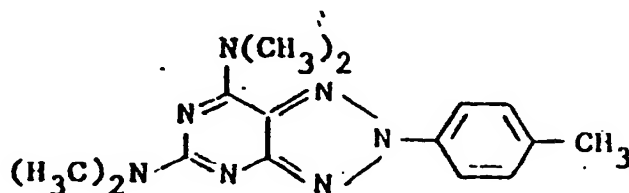
809820/0824

Beispiel 1

5,9 g p-Toluidin werden in 140 ml Wasser und 16,5 ml konzentrierter Salzsäure unter Rühren gelöst, auf 0 bis 5°C abgekühlt und bei dieser Temperatur mit einer Lösung von 3,8 g Natriumnitrit in 10 ml Wasser innert 15 bis 20 Minuten versetzt. Danach wird weitere 30 Minuten bei 0 bis 5°C gerührt und die Lösung bei 0 bis 5°C zu einer auf 0°C vorgekühlten Lösung von 10,0 g 4-Amino-2,6-bis-(dimethylamino)-pyrimidin in 100 ml Pyridin getropft, wobei sich unter exothermer Reaktion eine gelbe Suspension bildet. Nach beendetem Zulauf lässt man die erhaltene Suspension 6 Stunden bei 0 bis 5°C stehen und rührt sie anschliessend 12 Stunden bei 20°C. Das entstandene Produkt wird abgenutscht, mit Wasser gewaschen und unter Vakuum bei 70°C getrocknet. Man erhält 16,3 g (99% der Theorie) des gelben Azokörpers vom Schmelzpunkt: 172 bis 174°C.

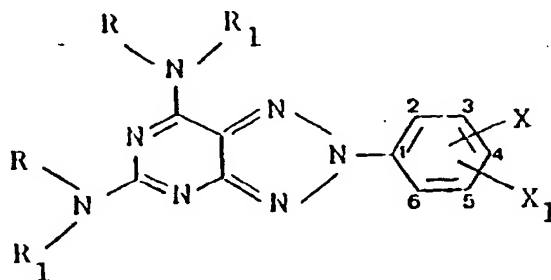
15,0 g der erhaltenen Verbindung werden unter Rühren bei 60°C in 125 ml Pyridin gelöst und bei dieser Temperatur mit einer Lösung von 31,3 g Kupfer-(II)-sulfat Pentahydrat in 125 ml Wasser versetzt. Das Gemisch wird anschliessend 4 Stunden unter Rückfluss gerührt, auf 20°C abgekühlt, abgenutscht, mit Wasser gut gewaschen und bei 100°C unter Vakuum getrocknet. Durch Umkristallisation aus Chlorbenzol unter Behandlung mit Bleicherde werden 10,7 g (72% der Theorie) der Verbindung der Formel

(100)



als schwach gelbe Kristalle erhalten. Schmelzpunkt: 209 bis 210°C.

Auf ähnliche Weise wie vorstehend beschrieben, können unter Verwendung der entsprechenden 4-Amino-2,6-diamino-pyrimidine und substituierten Aniline die in der Tabelle I aufgeführten Verbindungen der Formel












hergestellt werden.

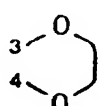
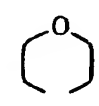
TABELLE

Nr.	R	R ₁	X	X ₁	Schmelzpunkt unkorrigiert in °C
(101)	CH ₃	CH ₃	4-OCH ₃	H	209-210
(102)	CH ₃	CH ₃	4-Cl	H	270-272
(103)	CH ₃	CH ₃	3-Cl	H	198-199
(104)	CH ₃	CH ₃	H	H	199-201
(105)	CH ₃	CH ₃	3-CH ₃	H	163-164
(106)	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	H	150-151
(107)	CH ₃	CH ₃	3-OCH ₃	H	177,5-179
(108)	CH ₃	CH ₃	2-OCH ₃	H	188-189,5
(109)	CH ₃	CH ₃	4-O(CH ₂) ₃ O-	H	135-137
(110)	CH ₃	CH ₃	4-o-	H	216-217
(111)	CH ₃	CH ₃	4-O(CH ₂) ₃ CH ₃	H	173-174
(112)	CH ₃	CH ₃	4-OC(CH ₃) ₃	H	143,5-144,5
(113)	CH ₃	CH ₃	4-SO ₃ Na	H	>350


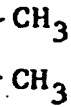
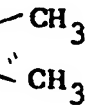
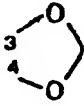
809820/0824

Nr.	R	R ₁	X	X ₁	Schmelzpunkt unkorrigiert in °C
(114)			H	H	260-261
(115)			4-CH ₃	H	268,5-270
(116)			4-OCH ₃	H	245-247
(117)			4-O- 	H	209-211
(118)			4-O(CH ₂) ₃ CH ₃	H	222-225
(119)			4-OC(CH ₃) ₃	H	203-205
(120)	CH ₃	CH ₃	4-SO ₂ CH ₃	H	259-261
(121)	CH ₃	CH ₃	4-SO ₂ NH ₂	H	315-317
(122)	CH ₃	CH ₃	3-SO ₃ Na	H	>350
(123)	CH ₃	CH ₃	2-SO ₃ Na	H	>350
(124)			4-CH ₃	H	233-236
(125)			4-OCH ₃	H	236-237,5

2749902

Nr.	R	R ₁	X	X ₁	Schmelzpunkt: unkorrigiert in ° C
126	CH ₃	CH ₃	3-CH ₃	5-CH ₃	210 - 212
127	CH ₃	CH ₃	3-CH ₃	4-CH ₃	204 - 206
128	CH ₃	CH ₃	3-OCH ₃	4-OCH ₃	212 - 213
129	CH ₃	CH ₃			223,5-225
130	CH ₃	CH ₃	3-OCH ₃	4-C ₄ H ₉	135,5-136,5
131	CH ₃	CH ₃	3-CH ₃	4-OCH ₃	207 - 208
132	CH ₃	CH ₃	3-Cl	4-Cl	272 - 273
133	CH ₃	CH ₃	2-Cl	5-Cl	209 - 211
134	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-OCH ₃	H	116 - 117
135	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	4-OCH ₃	H	101 - 102
136	CH ₃	CH ₃	3-SO ₃ Na	4-CH ₃	> 350
137		CH ₃	3-SO ₃ Na	4-CH ₃	> 350
138	CH ₃	CH ₃	3-SO ₃ Na	4-OCH ₃	> 350



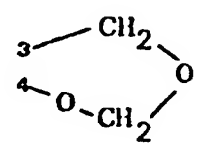
809820/0824

Nr.	R	R ₁	X	X ₁	Schmelzpunkt unkorrigiert in ° C
139			3-SO ₃ Na	4-OCH ₃	>350
140	CH ₃	CH ₃	3-OC ₂ H ₅	H	160 - 161
141	CH ₃	CH ₃	4-OC ₂ H ₅	H	212 - 213
142	CH ₃	CH ₃	4-OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₅	H	154 - 155
143	CH ₃	CH ₃	4-OC ₃ H ₇	H	175 - 176
144	CH ₃	CH ₃	4-OCH 	H	162 - 168
145	CH ₃	CH ₃	4-C ₂ H ₅	H	176 - 177
146	CH ₃	CH ₃	4-C ₄ H ₉	H	110 - 112
147	CH ₃	CH ₃	4-OC ₂ H ₄ OC ₃ H ₇	H	118 - 120
148	CH ₃	CH ₃	3-C ₂ H ₅	H	117 - 118
149	CH ₃	CH ₃	4-CH 	H	154 - 156
150	CH ₃	CH ₃			229 - 231

Nr.	R	R ₁	X	X ₁	Schmelzpunkt unkorrigiert in ° C
151	CH ₃	CH ₃	4-OCH ₂ CH=CH ₂	H	174 - 175
152	CH ₃	CH ₃	4-OCH ₂ CH ₂ OH	H	223 - 224
153	CH ₃	CH ₃	4-O-iso-C ₄ H ₉	H	177 - 178
154	CH ₃	CH ₃	4-O-sek-C ₄ H ₉	H	125 - 127
155	CH ₃	CH ₃	4-OC ₂ H ₄ OCH ₃	H	176 - 177
156	CH ₃	CH ₃	4-OC ₂ H ₄ OCH(CH ₃) ₂	H	154 - 155
157	CH ₃	CH ₃	4-OC ₂ H ₄ O-n-C ₄ H ₉	H	106 - 107
158	CH ₃	CH ₃	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ 4\text{-OCH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2\text{OCH}_3 \end{array} $	H	141 - 142
159	CH ₃	CH ₃	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ 4\text{-OC}_2\text{H}_4\text{CH} \\ \diagdown \\ \text{OCH}_3 \end{array} $	H	143 - 145
160	CH ₃	CH ₃	4-OC ₃ H ₆ OH	H	

809820/0824

2749902

Nr.	R	R ₁	X	X ₁	Schmelzpunkt unkorrigiert in ° C
161	CH ₃	CH ₃	4-OC ₄ H ₈ OH	H	179 - 180
162	CH ₃	CH ₃	4-OCH ₂ - 	H	
163	CH ₃	CH ₃	4-OC ₂ H ₄ - 	H	
164	CH ₃	CH ₃			237 - 239

Das zur Herstellung der Verbindungen ²⁷⁴⁹⁹⁰²(124) und (125) benötigte 4-Amino-2,6-bis-(piperidino)-pyrimidin wird wie folgt hergestellt:

32,8 g 4-Amino-2,6-dichlorpyrimidin werden in 200 ml Piperidin unter gutem Rühren gelöst, wobei die Temperatur bis auf 100°C steigt. Nach Abklingen der Reaktion wird 12 Stunden lang am Rückfluss erhitzt. Das Gemisch mit dem ausgefallenen Piperidinhydrochlorid wird auf Wasser gegossen. Das sich abscheidende schmierige Produkt wird mit Methylenchlorid extrahiert, die Lösung über Magnesiumsulfat getrocknet und das Methylenchlorid eingedampft. Der Rückstand wird in Äther gelöst und unter gutem Rühren und Kühlen mit gasförmigem Chlorwasserstoff gesättigt. Das hellbeige ausgefallene Hydrochlorid wird abgenutscht und bei 20°C getrocknet. Nach Umkristallisation aus Isopropanol unter Zusatz von Tierkohle erhält man 34,4 g (58% der Theorie) des 4-Amino-2,6-bis-(piperidino)-pyrimidinhydrochlorid mit einem Schmelzpunkt von 269 bis 273°C.

Das zur Herstellung der Verbindung (134) benötigte 4-Amino-2,6-bis-(diäthylamino)-pyrimidin wird wie folgt hergestellt:

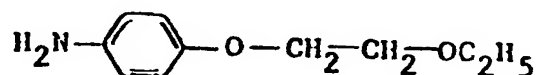
10,0 g 4-Amino-2,6-dichlorpyrimidin werden mit 40 ml Diäthylamin während 8 Stunden im Autoklaven bei 200° C erhitzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung auf 200 ml 10%ige Natronlauge gegossen und das ausgefallene Öl mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen und Filtrieren der Ätherlösung wird diese eingedampft und der Rückstand am Hochvakuum destilliert, wobei man 9,4 g (66% der Theorie) des 4-Amino-2,6-bis-(diäthylamino)-pyrimidins

809820/0824

erhält, mit einem Siedepunkt von 132 bis 137° C / 0,07 mm Hg.

Ersetzt man das im obigen Beispiel eingesetzte Diäthylamin durch Di-n-butylamin, so erhält man das zur Herstellung der Verbindung (135) benötigte 4-Amino-2,6-bis-(di-n-butylamino)-pyrimidin, das einen Siedepunkt von 160 bis 170° C / 0,05 mmHg aufweist.

Das zur Herstellung der Verbindung (142) benötigte 1-n-Aethoxy-2-(-4-aminophenoxy)-Äthan der Formel



wird wie folgt hergestellt:

157,6 g 1-Chlor-4-nitrobenzol und 108,1 g Äthylen-glykol-monoäthyläther werden in 300 ml Dimethylsulfoxyd gelöst und innerhalb von 30 Minuten unter leichter Kühlung mit Eiswasser, mit 123,42 g einer 50%igen wässrigen Kaliumhydroxydlösung versetzt. Die Reaktion ist schwach exotherm und die Temperatur steigt nach Entfernung der Kühlung auf etwa 45° C. Danach wird auf 65 bis 70° C erhitzt und bei dieser Temperatur über Nacht gerührt. Danach lässt man die

Reaktionsmischung unter gutem Rühren in ein Gemisch von 3 Liter Wasser und Eis zufließen. Das ausgefallene Produkt wird noch 15 Minuten eiskalt gerührt, dann abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute an 1-n-Aethoxy-2-(4-nitrophenoxy)-Äthan beträgt 179 g (85% der Theorie). Fp = 67 bis 68° C.

Das 1-n-Aethoxy-2-(4-nitrophenoxy)-Äthan wird mit Raney-Nickel auf dem üblichen Weg zum 1-n-Aethoxy-2-(4-amino-phenoxy)-Äthan reduziert.

Das Amin ist ein schwach gelbes Oel. $Kp_{0,05 \text{ mm}}$ 110° C.

Beispiel 2

Vom Aufheller der Formel (100) wird 1 g in 1000 ml Dimethylformamid gelöst. 3 ml dieser Lösung werden 100 ml Wasser zugegeben, die 0,06 g eines Alkylpolyglykolythers enthalten. Zu dieser auf 60°C erwärmten Aufhellerlösung gibt man ein 3 g schweres Polyamidgewebe (Polyamid 6 oder 66). Man steigert die Temperatur innerhalb 10 bis 15 Minuten auf 95 bis 97°C und belässt bei dieser Temperatur 30 Minuten lang. Sodann wird das Gewebe 2 Minuten lang in fließendem kaltem Wasser gespült und anschliessend 20 Minuten lang bei 60°C getrocknet.

Das so behandelte Gewebe weist einen starken Aufhelleffekt von guter Lichtechtheit auf.

809820/0824

Beispiel 3

2749902

Vom Aufheller der Formel (100) wird 1 g in 1000 ml Dimethylformamid gelöst. 3 ml dieser Lösung werden 100 ml Wasser zugegeben, die 0,12 ml Ameisensäure 85% enthalten. Zu dieser auf 60°C erwärmten Aufhellerlösung gibt man ein 3 g schweres Polyamidgewebe (Polyamid 6 oder 66). Man steigert die Temperatur innerhalb 10 bis 15 Minuten auf 95 bis 97°C und belässt bei dieser Temperatur 30 Minuten lang. Sodann wird das Gewebe 2 Minuten lang in fließendem kaltem Wasser gespült und anschliessend 20 Minuten lang bei 60°C getrocknet.

Das so behandelte Gewebe weist einen starken Aufhelleffekt von guter Lichtechtheit auf.

2749902

Beispiel 4

Polyamidfasergewebe (z.B. "Perlon-Melanca") wird im Flottenverhältnis 1:20 während 15 Minuten in einer 55°C warmen Flotte gewaschen, die pro Liter 0,002 g eines Aufhellers der Formel (100) sowie 4 g eines Waschmittels folgender Zusammensetzung enthält:

15,7%	Alkylarylsulfonat
3,7%	Fettalkoholsulfat
2,7%	Kokossäuremonoäthanolamid
39,0%	Natriumtripolyphosphat
4,0%	Natriumsilikat
2,0%	Magnesiumsilikat
1,0%	Carboxymethylcellulose
0,5%	Aethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Natriumsalz
6,7%	Wasser
ad 100%	Natriumsulfat

Danach wird das Gewebe 1/2 Minute unter fließendem Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 60°C 20 Minuten lang getrocknet.

Das Gewebe weist einen starken Aufhelleffekt von guter Lichtechtheit auf.

Das Waschmittel obiger Zusammensetzung kann den Aufheller der Formel (100) auch direkt einverleibt enthalten.

809820/0824

Beispiel 5

Vom Aufheller der Formel (100) wird 1 g in 1000 ml Dimethylformamid gelöst. 6 ml dieser Lösung werden 95 ml Wasser zugegeben, die 0,06 ml Essigsäure 40% enthalten. Zu dieser auf 40°C erwärmten Aufhellerlösung gibt man ein 3 g schweres Celluloseacetatgewebe. Man steigert die Temperatur innerhalb von 10 bis 15 Minuten auf 75 bis 80°C und belässt 30 Minuten lang bei dieser Temperatur. Sodann wird das Gewebe 2 Minuten lang in fliessendem kaltem Wasser gespült und anschliessend 20 Minuten lang bei 60°C getrocknet.

Das so erhaltene Gewebe weist einen starken Aufhelleffekt von guter Lichtechtheit auf.

Beispiel 6

Vom Aufheller der Formel (100) wird 1 g in 1000 ml Dimethylformamid gelöst. 6 ml dieser Lösung werden 95 ml Wasser zugegeben, die 0,06 ml Essigsäure 40% enthalten. Zu dieser auf 40°C erwärmten Aufhellerlösung gibt man ein 3 g schweres Cellulosetriacetatgewebe. Man steigert die Temperatur innerhalb von 10 bis 15 Minuten auf 95 bis 97°C und belässt 30 Minuten lang bei dieser Temperatur. Sodann wird das Gewebe 2 Minuten lang in fliessendem kaltem Wasser gespült und anschliessend 20 Minuten lang bei 60°C getrocknet.

Das so erhaltene Gewebe weist einen starken Aufhelleffekt von guter Lichtechtheit auf.

Beispiel 7

Im Knetter werden 67 Teile Polyvinylchloridpuder, 33 Teile Dioctylphthalat, 2 Teile Di-n-butyl-dilauryl-dioxystannat, 0,3 Teile Natrium-pentaoctyl-tripolyphosphat mit 0,05 Teilen des optischen Aufhellers der Formel (101) auf dem Mischwalzwerk bei 160°C während 15 Minuten gelatiniert und anschliessend zu Folien ausgezogen. Die derart hergestellte Polyvinylchloridfolie zeigt im Tageslicht eine starke Fluoreszenz und einen brillant weissen Aspekt.

Beispiel 8

In einer Trommel mischt man 1000 Teile Polyamid-schnitzel, erhalten nach bekannter Weise aus Hexamethylenadipat, mit 5 Teilen Titandioxyd und 0,5 Teilen des optischen Aufhellers der Formel (101) während 10 bis 16 Stunden. Die derart behandelten Schnitzel werden in einer Apparatur unter Sauerstoffausschluss geschmolzen und während kurzer Zeit verrührt. Anschliessend wird die Schmelze unter einer Stickstoffatmosphäre von 5 Atm durch Spinn Düsen ausgesponnen und gestreckt. Die so erhaltenen Polyamidfäden weisen einen hohen Weissgrad auf.

809820/0824

This Page Blank (uspto)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

4-10-04 11:11 AM 10410-1-0001

This Page Blank (uspto)